

JP 56-40616 A

Description

1. Title of the invention

Decarboxylation method of carboxylic acid

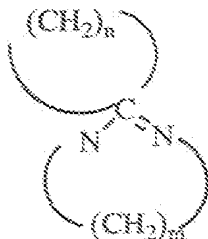
5

2. Scope of claims for patent

1. Decarboxylation method of a carboxylic acid comprising conducting decarboxylation of a carboxylic acid in the presence of a diazabicycloalkene.

10

2. Decarboxylation method according to claim 1, wherein the diazabicycloalkene is a compound represented by the formula:



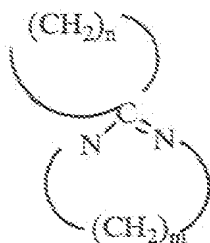
15

wherein n is 2 to 11, m is 2 to 6 and any of rings may have a lower alkyl substituent.

3. Decarboxylation method of a carboxylic acid comprising conducting decarboxylation of a carboxylic acid in the presence of a diazabicycloalkene and a copper salt.

20

4. Decarboxylation method according to claim 3, wherein the diazabicycloalkene is a compound represented by the formula:



wherein n is 2 to 11, m is 2 to 6 and any of rings may have a lower alkyl substituent.

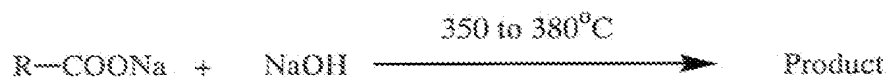
5 5. Decarboxylation method according to claim 3 or 4, wherein the copper salt is a cuprous salt.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a decarboxylation method of a carboxylic acid.

10 Heretofore, a method comprising heating a sodium salt of an aliphatic acid at 360 to 380°C in the presence of sodium hydroxide has been known as a method of decarboxylation of an aliphatic acid (J. Am. Chem. Soc., 72, 1849 (1950)). However, in this method, setting in the case
15 of the aliphatic acid having low carbon number such as about 2 carbon atoms aside, in the case of the aliphatic acid having certain high amount of carbon number such as about 6 carbon atoms, the yield of the decarboxylation product having the corresponding carbon atoms is low and
20 about 12% as described below, since the decarboxylation product is thermally decomposed to become lower decarboxylation product.

J. Am. Chem. Soc., 72, 1849 (1950)



	H ₂	CH ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	olefin
CH ₃ COOH	0.5	98.9					
C ₂ H ₅ COOH	33	20	44				0.3
C ₃ H ₇ COOH	31	39	7	17			5.7
C ₅ H ₁₁ COOH	38	37.6	1.4	1.3	3.8	12.1	25

5 The present inventors have been confirmed in studied
in order to find a decarboxylation method of the carboxylic
acid having no the above-mentioned fault and, as a result,
they reached to the present invention. That is, the
present invention is a decarboxylation method of a
10 carboxylic acid comprising conducting decarboxylation of a
carboxylic acid in the presence of a diazabicycloalkene
(the first invention) and a decarboxylation method of a
carboxylic acid comprising conducting decarboxylation of a
carboxylic acid in the presence of a diazabicycloalkene and
15 a copper salt (the second invention).

Examples of the carboxylic acid used in the present
invention include an unsubstituted carboxylic acid
(provided that including an alkyl-substituted one) and a
carboxylic acid having a substituent. These carboxylic
20 acids are exemplified below:

[1] an unsubstituted monocarboxylic acid

1. an aliphatic acid

(1) a saturated aliphatic acid

a C2 to C32 linear or branched saturated aliphatic acid such as acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, isovaleric acid, caproic acid, caprylic acid, capric acid, lauric acid, tridecylic acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, arachidic acid, behenic acid, and montanic acid

(2) an unsaturated aliphatic acid

a C2 to C22 linear or branched unsaturated aliphatic acid such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, isocrotonic acid, undecylenic acid, oleic acid, elaidic acid, erucic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidonic acid, and stearoic acid

2. a cyclic monocarboxylic acid

(1) a carbocyclic monocarboxylic acid

an aromatic monocarboxylic acid such as benzoic acid, toluic acid, and naphtoic acid

(2) a heterocyclic monocarboxylic acid such as

furancarboxylic acid, thiophenecarboxylic acid, nicotinic acid, and isonicotinic acid

[2] an unsubstituted polycarboxylic acid and partial ester thereof

1. an aliphatic polycarboxylic acid

a saturated polycarboxylic acid such as malonic acid,

succinic acid, glutaric acid, adipic acid and azelaic acid, and an unsaturated polycarboxylic acid such as fumaric acid, maleic acid and dimer acid

2. a cyclic polycarboxylic acid

5 an aromatic polycarboxylic acid such as phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, benzenetricarboxylic acid (e.g. trimellitic acid) and benzenetetracarboxylic acid (e.g. pyromellitic acid)

10 3. a partial ester of a polycarboxylic acid

a partial alkyl (C1 to C20 saturated or unsaturated alkyl group) or allyl ester of an aliphatic polycarboxylic acid such as monoalkyl ester of succinic acid (e.g. ethyl ester), a monoalkyl ester of adipic acid and a partial
15 alkyl (the alkyl group is as described above) or partial allyl ester of a cyclic polycarboxylic acid such as monoalkyl ester of phthalic acid, monoallyl ester of phthalic acid, dialkyl ester of trimellitic acid, trialkyl ester of pyromellitic acid, monoalkyl ester of isophthalic
20 acid and monoallyl ester of terephthalic acid

[3] a carboxylic acid having a substituent

Examples of the carboxylic acid having a substituent include a carboxylic acid in which a hydrogen atom other than a carboxyl group is substituted with a substituent.
25 Examples of the above substituent include an aryl, styryl,

alkoxy, allyloxy, phenoxy, hydroxyl, nitro, cyano, halogen, acyl, benzoylamino, sulfonic acid group or salt group thereof. Examples of the carboxylic acid having a substituent include the following carboxylic acids:

- 5 1. those having an aryl or aralkyl group

phenylacetic acid (mono, di and tri), cinnamic acid, diphenyleneacetic acid (fluorine-9-carboxylic acid), styrylacrylic acid, and styrylacetic acid

2. those having an alkoxy, allyloxy, or phenoxy group

10 methoxybenzoic acid (o-, p-, etc.), phenoxyacetic acid, and phenoxypropionic acid

3. those having a halogen

chlorobenzoic acid (p- etc.), trichloroacetic acid, 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid

- 15 4. those having an acyl group

cyclohexanoylbenzoic acid, acetoacetic acid (acetylacetic acid) and benzoylacetic acid

5. those having a hydroxyl group

20 ricinolein acid, hydroxystearic acid, salicylic acid, lactic acid and citric acid

6. those having a nitro group

nitrobenzoic acid (p-, o- and m-)

7. those having a cyano group

cyanoacetic acid

- 25 8. those having an acymino group

a benzoylaminoaliphatic acid (hippuric acid)

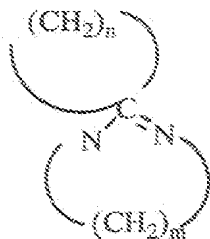
9. those having a sulfonic acid group or salt group thereof

5 a sulfonated aliphatic acid (sulfonated C_{16} aliphatic acid).

The carboxylic acid includes a resin containing a carboxyl group such as polymerization type resin containing a carboxyl group (an acrylic acid type resin) and condensation type resin containing a carboxyl group (a polyester resin containing a carboxyl group) other than the
10 above-mentioned one.

Two or more carboxylic acid described above can be used.

15 As the diazabicycloalkene used in the present invention, a compound represented by the formula:



wherein n is 2 to 11, m is 2 to 6 and any of rings may have a lower alkyl substituent, is exemplified. Specific examples thereof include followings:

20 1,5-diaza-bicyclo(4.2.0)octene-5

1,8-diaza-bicyclo(7.2.0)undecene-8

1,4-diaza-bicyclo(3.3.0)octene-4

3-methyl-1,4-diaza-bicyclo(3.3.0)octene-4

3,6,7,7-tetramethyl-1,4-diaza-bicyclo(3.3.0)octene-4

7,8,8-trimethyl-1,5-diaza-bicyclo(4.3.0)nonene-5

1,8-diaza-bicyclo(7.3.0)dodecene-8

5 1,7-diaza-bicyclo(4.3.0)nonene-6

1,5-diaza-bicyclo(4.4.0)decene-5

1,8-diaza-bicyclo(7.4.0)tridecene-8

1,8-diaza-bicyclo(5.3.0)decene-7

9-methyl-1,8-diaza-bicyclo(5.3.0)decene-7

10 1,8-diaza-bicyclo(5.4.0)undecene-7

1,6-diaza-bicyclo(5.5.0)dodecene-6

1,7-diaza-bicyclo(6.5.0)tridecene-7

1,8-diaza-bicyclo(7.5.0)tetradecene-8

1,10-diaza-bicyclo(7.3.0)dodecene-9

15 1,10-diaza-bicyclo(7.4.0)tridecene-9

1,14-diaza-bicyclo(11.3.0)hexadecene-13 and

1,14-diaza-bicyclo(11.4.0)heptadecene-13.

Preferred is the compound wherein n is 3 to 5 and m is 2 to

3 in the above-mentioned formula and especially preferred

20 is the compound wherein n is 5 and m is 3.

The diazabicycloalkene can be used alone and in combination to a copper salt. The decarboxylation can be proceeded more readily by using it in combination to the copper salt than by using the diazabicycloalkene only
25 [especially, it is effective for conducting decarboxylation

of a carboxylic acid in which a carboxyl group is directly connected to a carbocyclic or heterocyclic nucleus (e.g. benzoic acid)](the second invention).

Examples of the copper salt used in the second invention include a cuprous salt and a cupric salt. Examples of the cuprous salt include cuprous chloride, cuprous bromide and cuprous iodide. Examples of the cupric salt include cupric chloride, cupric bromide, cupric sulfate, cupric nitrate, and cupric acetate. Among copper salts, cuprous salts are preferable, and cuprous chloride and cuprous bromide are especially preferable.

In conducting the present invention, the amount of the diazabicycloalkene to be used is usually 0.8 to 3 equivalents, preferably 1 to 2 equivalents relative to the carboxylic acid (1 equivalent of the diazabicycloalkene is corresponded to 1 mole). In the reaction, a decarboxylation of a carboxyl group of the carboxylic acid corresponding to the equivalent of the diazabicycloalkene is proceeded and a diazabicycloalkene-CO₂ adduct is produced by carbon dioxide generated. For example, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecene-7-CO₂ adduct has a property of subliming at 68°C. When the amount of the diazabicycloalkene is smaller than the equivalent of the carboxylic acid, the reaction corresponding to DBU used is proceeded. On the other hand, when excess amount of the

diazabicycloalkene is used relative to the carboxylic acid, excess diazabicycloalkene behaves as solvent and accelerates the reaction and using too excess amount thereof is disadvantageous economically.

5 When the copper salt is used together with the diazabicycloalkene, the ratio thereof, in a molar ratio, the copper salt: the diazabicycloalkene, is usually 1:0.1 to 20, preferably 1:1 to 5. The molar ration of the copper salt to the carboxylic acid is usually 1:0.1 to 20,
10 preferably 1:0.7 to 5 moles.

 The reaction temperature is usually 0 to 400°C, preferably room temperature to 380°C. The reaction temperature can be changed depending on the kind of the carboxylic acid, and in the case of using the saturated
15 aliphatic acid, it is preferably 300 to 380°C; in the case of using the unsaturated aliphatic acid, it is preferably 200 to 300°C; in the case of using the carboxylic acid in which a carboxyl group is directly connected to a carbocyclic or heterocyclic nucleus, it is preferably 200
20 to 300°C; and in the case of using the carboxylic acid having a substituent, it is preferably room temperature to 300°C. The reaction time is accordingly selected depending on the kind of the carboxylic acid, the reaction temperature and the yield of the desired product, and
25 usually 0.1 to 50 hours, preferably 0.3 to 7 hours.

The reaction can be conducted by charging the carboxylic acid, the diazabicycloalkene, and possibly the copper salt in any order into the reaction container and if necessary, with stirring or in the presence of an inert gas.

5 The reaction is usually conducted under ordinary or reduced pressure.

In the reaction, if necessary, a solvent can be used. In this case, preferable examples thereof include an aprotic polar solvent such as dimethylformamide, 10 dimethylacetamide and dimethylsulfoxide.

After completion of the reaction, a decarboxylation product can be isolated by applying a known method such as distillation [for example, for those in the form of gas or liquid (ordinary temperature < boiling point thereof < 15 360°C)], extraction with solvents, recrystallization and column chromatography (for example, for those in the form of solid or high boiling product). The decarboxylation product isolated can be confirmed by an analytical method such as gas chromatography, mass spectroscopy, infrared 20 adsorption spectrum and nuclear magnetic resonance spectrum.

Since the diazabicycloalkene-CO₂ adduct is easily decomposed to the diazabicycloalkene and carbon dioxide, the diazabicycloalkene can be easily recovered.

The present decarboxylation method has following 25 effects:

(1) the decarboxylation product having corresponding carbon number can be obtained in a high yield without thermal decomposition of the decarboxylation product compared to conventional method,

5 (2) in the case of conducting decarboxylation of the unsaturated carboxylic acid, the decarboxylation product having the unsaturated bond, and

10 (3) the operation of conducting decarboxylation is easy, and for example, in the case of using a certain type carboxylic acid (for example, phenoxyacetic acid), decarboxylation can be conducted at room temperature.

The decarboxylation product obtained by the present invention can be used in same fields as conventional hydrocarbons (aliphatic or aromatic hydrocarbons). For
15 example, examples of use include fuel, substitute of petroleum, substitute of paraffin wax, a synthetic chemical raw material, an intermediate for organic synthesis and solvents.

20 It can be also used as a blowing agent since carbon dioxide is generated by decarboxylation of the carboxylic acid.

25 Examples of use of the blowing agent include a blowing agent using in producing foam of rubber material (natural or synthetic rubber) or plastic material (polyurethane, polyethylene, polyvinyl chloride, polyethylene,

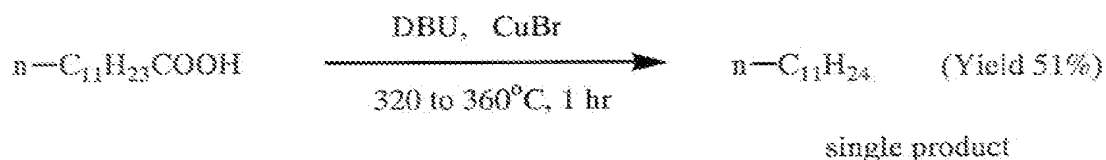
polypropylene, ethylene-vinyl acetate copolymer, acrylonitrile-styrene copolymer, ABS resin, phenol resin and urea resin). In the using as the blowing agent, the carboxylic acid generating carbon dioxide and other gas in the decarboxylation of the carboxylic acid, for example, those generating carbon dioxide and ethylene such as acrylic acid and those generating 2 moles of carbon dioxide and ethane such as succinic acid, is advantageous since any of gas generating is performed as the blowing agent. These blowing agents are useful for insulation, acoustic insulation, packaging material, electric insulating material, floating buoyant material, core material, interior equipment of car vehicle, footwear, synthetic wood, synthetic paper, furniture, floor material and wall material. The reaction of the resent invention is useful for printing with foam formation such as chemical embossing.

The present invention will be illustrated in more detail by way of Examples, but off course, the present invention is not limited by these Examples.

Example 1

Into a reaction container equipped with an air condenser, a gas inlet tube, a gas outlet tube and a thermometer, 10 mmol of saturated aliphatic acid, n- $C_{11}H_{23}COOH$, 20 mmol of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecene-7

[DBU (manufactured by Sun Abbot Co., Ltd.)] and 10 mmol of cuprous bromide were charged and the decarboxylation reaction was conducted in the presence of an inert gas at 320 to 360°C for 1 hour. The yield of the corresponding paraffin obtained was 51%.



The decarboxylation reaction was conducted using DBU and cuprous bromide in the presence of an inert gas at 320 to 340°C for 0.5 hour and changing n of saturated aliphatic acid, $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, to that as described in Table 1. The corresponding paraffin was obtained in a yield as described in Table 1.

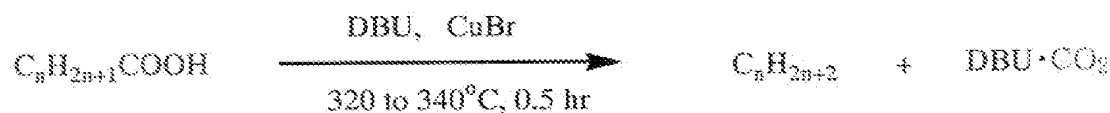


Table 1 (1)

n	11	13	15	17	19	21
Yield (%)	25	50	42	32	30	41

In the above mentioned method, in the case of using a reaction container equipped with a multistage distillation apparatus at the head of the reaction container and heating at 340 to 360°C with an electric furnace, the yield thereof

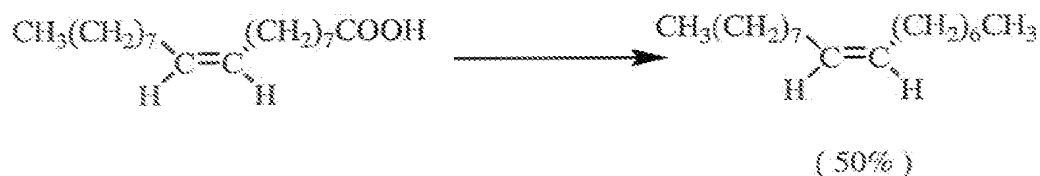
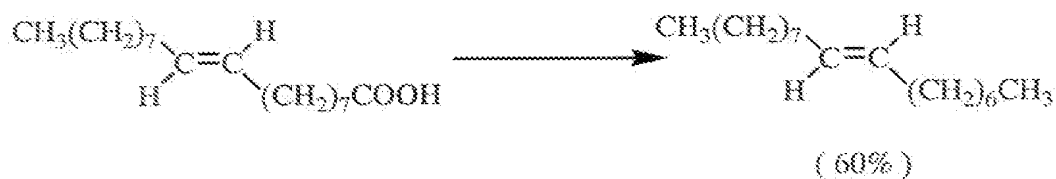
was further improved.

Table 1 (2)

n	11	13	15	17	19	21
Yield (%)	60	77	80	78	85	80

Example 2

5 10 mmol of oleic acid or elaidic acid, 20 mmol of DBU and 10 mmol of cuprous bromide were used and the reaction was conducted 320 to 350°C for 0.5 hour to obtain cis- or trans-heptadecene. The yields were respectively 50% and 60%.



10

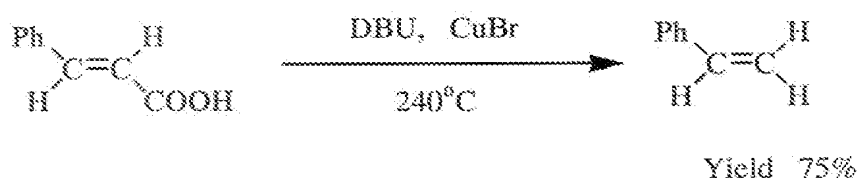
Example 3

20 mmol of methacrylic acid, 40 mmol of DBU and 5 mmol of copper bromide were used and the decarboxylation reaction was conducted 240°C for 0.5 hour to obtain propylene. The yield was 83% [confirmed as propylene dibromide (b.p. 136°C)].

15

Example 4

10 mmol of cinnamic acid, 20 mmol of DBU and 2 mmol of cuprous bromide were used and the decarboxylation reaction was conducted 240°C for 0.5 hour to obtain styrene in a yield of 75%.



Example 5

10 mmol of benzoic acid or p-substituted benzoic acid, 20 mmol of DBU and 3 mmol of cuprous bromide were used and the decarboxylation reaction was conducted to obtain the corresponding aromatic hydrocarbon in a yield shown in Table 2.

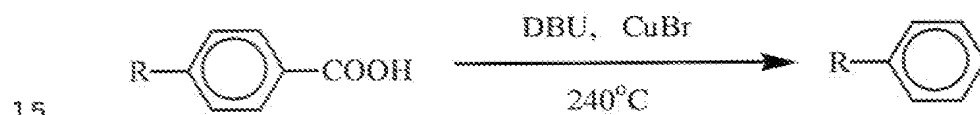


Table 2

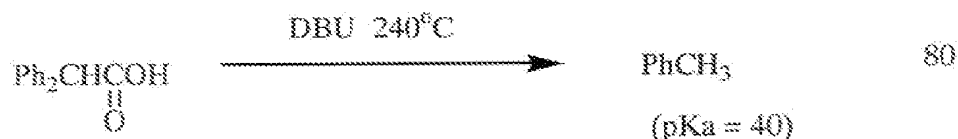
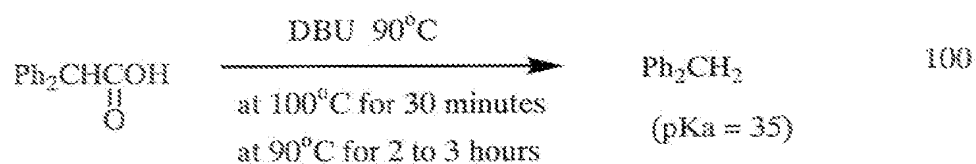
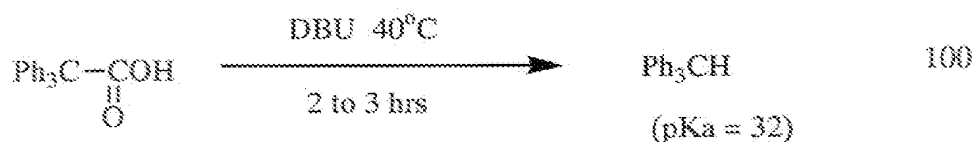
R	H	CH ₃	CH ₃ O	Cl	NO ₂
Yield (%)	60	70	60	75	10

Example 6

10 mmol of mono-, di- or tri-phenylacetic acid and 15 mmol of DBU were used and the reaction was conducted at a temperature and time described below to obtain the

corresponding aromatic hydrocarbon (toluene, diphenylmethane or triphenylmethane) in a yield below.

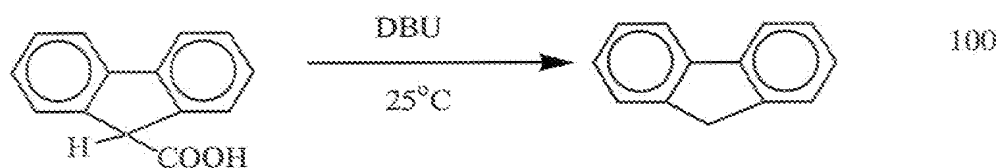
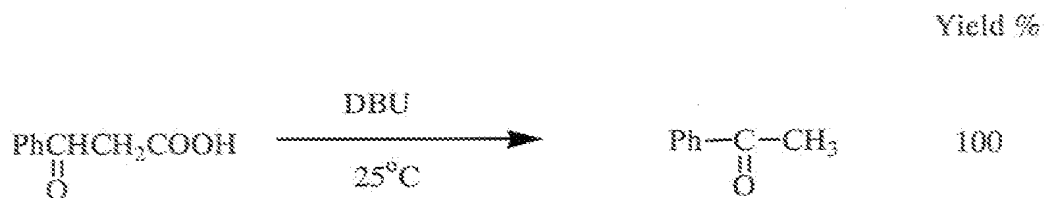
Yield %



5 Example 7

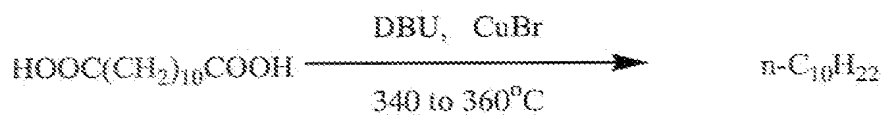
10 mmol of benzoylacetic acid and 20 mmol of DBU were used and the reaction was conducted at 25°C for 3 hours to obtain phenyl methyl ketone in a yield of 100%.

10 mmol of diphenyleneacetic acid (fluorene-9-carboxylic acid) and 20 mmol of DBU were used and the reaction was conducted at 25°C for 5 hours to obtain fluorene in a yield of 100%.



Example 8

5 mmol of 1,10-dodecanedicarboxylic acid, 20 mmol of DBU and 10 mmol of cuprous bromide were used and the reaction was conducted at 340 to 360°C for 0.5 hours in an atmosphere of argon to obtain n-decane in a yield of 45%.



③ 日本国特許庁 (JP)
 ② 公開特許公報 (A)

④ 特許出願公開
 昭56—40616

⑤ Int. Cl.³
 C 07 B 29/00
 C 07 C 1/20
 // C 07 C 45/65

識別記号

庁内整理番号
 6556—4H
 7009—4H
 6526—4H

③ 公開 昭和56年(1981)4月16日

発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ カルボン酸類の脱炭酸方法

④ 特 願 昭54—117057

④ 出 願 昭54(1979)9月11日

特許法第30条第1項適用 1979年4月1日A

CS/CSJ Chemical Congressにおいて発表

④ 発 明 者 堀勇治

佐賀市日の出町1丁目2の23

④ 発 明 者 永野義彰

筑紫野市上古賀271—5

④ 発 明 者 谷口宏

福岡市東区美和台1丁目14—12

④ 出 願 人 サンアボット株式会社

京都市東山区一橋野本町11番地

④ 代 理 人 三洋化成工業株式会社

明 細 書

1. 発明の名称

カルボン酸類の脱炭酸方法

2. 特許請求の範囲

1. カルボン酸類をジアザビシクロアルケン類の存在下脱炭酸することを特徴とするカルボン酸類の脱炭酸方法。

2. ジアザビシクロアルケン類が一般式

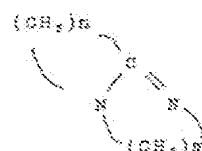


(n は 2 から 11、m は 2 から 6 であり、いずれの環も低級アルキル置換基を有しているもよい。)

で示される化合物である特許請求の範囲第1項記載の脱炭酸方法。

3. カルボン酸類をジアザビシクロアルケン類および銅塩の存在下、脱炭酸することを特徴とするカルボン酸類の脱炭酸方法。

4. ジアザビシクロアルケン類が一般式



(n は 2 から 11、m は 2 から 6 であり、いずれの環も低級アルキル置換基を有しているもよい。)

で示される化合物である特許請求の範囲第3項記載の脱炭酸方法。

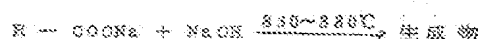
5. 銅塩が第一銅塩である特許請求の範囲第3項または第4項記載の脱炭酸方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はカルボン酸類の脱炭酸方法に関する。従来、脂肪酸を脱炭酸する方法として、脂肪酸のナトリウム塩を水酸化ナトリウムの存在下、250—350℃で加熱する方法が知られている〔ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.,) 第72巻、第1849頁(1950)〕。

しかしながらこの方法では炭素数の少ないたとえば炭素数2程度の脂肪酸の場合にはともかく、炭素数の成程多いたたとえば炭素数6程度の脂肪酸の場合には、下記のように相当する炭素数を有する脱炭酸生成物の収率は低く12多程度である。これは脱炭酸生成物が熱分解をおこし、より低級な脱炭酸生成物となるためと考えられる。

J. Am. Chem. Soc. 72, 1849 (1950)



H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₄, C₄H₆, C₅H₈, オレフィン類

CH₃COOH 55 1159

C₂H₅COOH 55 20 117 55

C₃H₇COOH 51 29 7 117 57

C₆H₁₃COOH 55 315 14 13 35 121 25

本発明者らは上記のような欠点のないカルボン酸類の脱炭酸方法を見出すことを目的として鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明はカルボン酸類をジアザビシクロアルケン類の存在下、脱炭酸することを特徴とするカルボン酸類の脱炭酸方法（第一発明）およびカルボン酸類

(3)

不飽和脂肪酸たとえばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ステアロール酸

2. 環式モノカルボン酸

(1) 炭素環式モノカルボン酸

芳香族モノカルボン酸たとえば安息香酸、トルイル酸、ナフトエ酸、

(2) 複素環式モノカルボン酸

フランカルボン酸、チオフランカルボン酸、ピロチン酸、イソピロチン酸など

(2) 非置換ポリカルボン酸およびその部分エステル

1. 脂肪酸ポリカルボン酸

飽和ポリカルボン酸たとえばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸などおよび不飽和ポリカルボン酸たとえばフマル酸、マレイン酸、ダイマー酸

2. 環式ポリカルボン酸

(3)

をジアザビシクロアルケン類および錐塩の存在下脱炭酸することを特徴とするカルボン酸類の脱炭酸方法（第二発明）である。

本発明で使用するカルボン酸類としては非置換カルボン酸（ただしアルキル置換を含む）および置換基を有するカルボン酸があげられる。このようなカルボン酸類を例示すれば下記のとおりである。

(1) 非置換モノカルボン酸

1. 脂肪酸

(1) 飽和脂肪酸

炭素数2〜22の直鎖または分岐を有する飽和脂肪酸たとえば酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ペヘン酸、モンタン酸

(2) 不飽和脂肪酸

炭素数3〜22の直鎖または分岐を有する

(4)

芳香族ポリカルボン酸たとえばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ペンゼントリカルボン酸（トリメリト酸など）、ベンゼンテトラカルボン酸（ピロメリト酸など）

2. ポリカルボン酸部分エステル

脂肪酸ポリカルボン酸部分アルキル（アルキル基の炭素数1〜20で飽和または不飽和のもの）エステルまたは部分アリルエステルたとえばコハク酸モノアルキルエステル（たとえばエチルエステル）、アジピン酸モノアルキルエステルおよび環式ポリカルボン酸部分アルキル（アルキル基は上と同様）エステルまたは部分アリルエステルたとえばフタル酸モノアルキルエステル、フタル酸モノアリルエステル、トリメリト酸ジアルキルエステル、イソフタル酸モノアルキルエステル、テレフタル酸モノアリルエステル

(2) 置換基を有するカルボン酸

(4)

置換基を有するカルボン酸としては~~カルボン酸~~
~~カルボン酸~~カルボン酸のカルボキシル基以外の部分
 の水素原子が置換基で置換されているカルボン酸
 があげられる。上記置換基としてはアリール基、
 ステリル基、アルコキシ基、アリロキシ基、フェ
 ノキシ基、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲ
 ン基、アシル基、ベンゾイルアミノ基、スルホン
 酸基またはその塩形基があげられる。置換基を有
 するカルボン酸としては下記カルボン酸があげら
 れる。

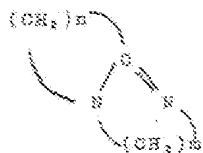
1. アリール基、またはアラシル基を有するもの
 フェニル酢酸(モノ、ジ、トリ)、けい皮酸、
 ジフェニレン酢酸(フルオレン-5-カルボ
 ン酸)、ステリルアクリル酸、ステリル酢酸
 など
2. アルコキシ、アリロキシ、またはフェノキシ
 基を有するもの
 メトキシ安息香酸(ortho, para など)、フェ
 ノキシ酢酸、フェノキシプロピオン酸など

(7)

ル基含有樹脂たとえばカルボキシル基含有重合型
 樹脂(アクリル酸系樹脂)およびカルボキシル基
 含有縮合型樹脂(カルボキシル基含有ポリエステ
 ル樹脂など)も含まれる。

上記カルボン酸類は2種以上使用することもで
 きる。

本発明で用いられるジアザビシクロアルケン類
 としては一般式



(nは2から11、mは2から5であり、い
 ずれの環も最低アルキル置換基を有してい
 る。))

で示される化合物があげられる。具体的には下記
 のとおりである。

1. 6-ジアザビシクロ(4.2.0)オクテン-5
1. 8-ジアザビシクロ(7.2.0)ウンデセン-8
1. 4-ジアザビシクロ(8.2.0)オクテン-4

2. ハロゲンを有するもの

クロロ安息香酸(ortho など)、トリクロル酢
 酸、2-メチル-4-クロロフェノキシ酢酸
 など

3. アシル基を有するもの

シクロヘキサノイル安息香酸、アセト酢酸
 (アセチル酢酸)、ベンゾイル酢酸など

4. 水酸基を有するもの

リシノレン酸、ヒドロキシステアリン酸、サ
 リチル酸、乳酸、クエン酸など

5. ニトロ基を有するもの

ニトロ安息香酸(ortho, para, meta など)

6. シアノ基を有するもの

シアノ酢酸など

7. アシルアミノ基を有するもの

ベンゾイルアミノ脂肪酸(脂肪酸)など

8. スルホン酸基またはその塩形基を有するもの

スルホン化脂肪酸(スルホン化C₁₈脂肪酸)
 など

カルボン酸類には上記のもの以外にカルボキシ

(8)

3-メチル-1,4-ジアザビシクロ(3.3.0)オクテ
 ン-4

3. 6. 7. 7-テトラメチル-1,4-ジアザビシクロ
 (3.3.0)オクテン-4

7. 8. 8-トリメチル-1,5-ジアザビシクロ(4.
 3.0)ノネン-5

1. 8-ジアザビシクロ(7.3.0)ドデセン-8

1. 7-ジアザビシクロ(4.3.0)ノネン-5

1. 5-ジアザビシクロ(4.4.0)デセン-5

1. 8-ジアザビシクロ(7.4.0)トリデセン-8

1. 8-ジアザビシクロ(5.3.0)デセン-7

3-メチル-1,8-ジアザビシクロ(5.3.0)デセン
 -7

1. 8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7

1. 6-ジアザビシクロ(5.5.0)ドデセン-6

1. 7-ジアザビシクロ(6.5.0)トリデセン-7

1. 8-ジアザビシクロ(7.5.0)テトラデセン-8

1. 10-ジアザビシクロ(7.3.0)ドデセン-9

1. 10-ジアザビシクロ(7.4.0)トリデセン-9

1. 14-ジアザビシクロ(11.3.0)ヘキサデセン
 -13

1. 14-ジアザビシクロ(11.4.0)ヘプタデセン
 -13

をあげることができ、好ましいものは前述の一般式で、 n が1~5、 m が2~5の化合物であり特に $n=5$ 、 $m=5$ の化合物が好ましい。

ジアザビシクロアルケン類は単独で使用することもできるがこれと銅塩とを併用することができ、併用して脱炭酸を行うと、ジアザビシクロアルケン類単独で脱炭酸するよりもさらに容易に脱炭酸することができる〔とくに炭素環状または複素環状にカルボキシル基が直結したカルボン酸類(たとえば安息香酸)を脱炭酸する場合に効果がある。〕(第二発明)。

第二発明で使用する銅塩としては第一銅塩または第二銅塩があげられる。第一銅塩としては塩化第一銅、臭化第一銅および硫化第一銅があげられる。また第二銅塩としては塩化第二銅、臭化第二銅、硫酸第二銅および酢酸第二銅があげられる。銅塩のうち好ましいものは第一銅塩であり、とくに好ましいものは塩化第一銅、臭化第一銅である。

本発明の実施に際し、ジアザビシクロアルケン

(3)

は0.7~5モルである。

反応温度は通常0~400℃で、好ましくは室温から300℃である。反応温度はカルボン酸類の種類により変えることができ、飽和脂肪酸の場合は0℃~300℃；不飽和脂肪酸の場合は200~300℃または炭素環状または複素環状にカルボキシル基が直結したカルボン酸の場合は200~300℃、置換基を有するカルボン酸の場合は室温から300℃がそれぞれ好ましい。反応時間はカルボン酸類の種類、反応温度、目的物の収率などにより適宜選ばれるが通常1~50時間、好ましくは0.5~7時間である。

反応はカルボン酸類、ジアザビシクロアルケン類および銅塩により銅塩を任意の順序で反応容器に仕込み、必要により緩拌または必要により不活性ガスを存在させることによつて行ふことができる。反応は通常、常圧または減圧下で行はれる。

反応に於いて、必要があれば溶媒を使用することができる。この場合溶媒としては非プロトン系極性溶媒たとえばジメチルホルムアミド、ジメチ

ルの使用量はカルボン酸類に対して通常0.5~8当量、好ましくは1~2当量である。反応に於いてはジアザビシクロアルケン類の当量に相当するカルボン酸類のカルボキシル基が脱炭酸され、発生した二酸化炭素はジアザビシクロアルケン類・CO₂付加体を生成する。この付加体はたとえば1,5-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7-CO₂付加体の場合88℃で昇華する性質をもつ。ジアザビシクロアルケン類の使用量がカルボン酸類の当量より少ない場合は用いたよりもりに相当する分は反応が進行する。一方、ジアザビシクロアルケン類をカルボン酸類よりも過剰量使用した場合は過剰のジアザビシクロアルケン類は溶剤として作用し、反応を加速するがあまり過剰だと経済的には不利となる。

銅塩をジアザビシクロアルケン類と併用する場合は両者の比率はモル比で通常銅塩：ジアザビシクロアルケン類=1：0.1~2.0、好ましくは1：1~5である。さらに銅塩のカルボン酸類に対するモル比は通常1：0.1~2.0、好ましくは1

(4)

ルアセトアミド、ジメチルホルムアミドが好ましい。

反応終了後脱炭酸生成物を単離する場合は公知の方法、たとえば蒸留(たとえば気体、液体(常温で沸点<100℃のもの))、溶媒抽出、再結晶またはカラムクロマトグラフィー(たとえば固体、高沸点物)などを用いて単離された脱炭酸生成物はガスクロマトグラフィー、質量分析計、赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトルなどの分析方法によつて確認することができる。

ジアザビシクロアルケン類・CO₂付加体は希酸により強めて容易にジアザビシクロアルケン類と二酸化炭素に分解するので、ジアザビシクロアルケン類の回収は容易である。

本発明の脱炭酸方法は下記の効果を奏する。

(1)従来の方法にくらべて、脱炭酸生成物が熱分解をおこすことがなく相当する炭素数の脱炭酸生成物が高収率で得られる。

(2)不飽和カルボン酸を脱炭酸する場合も、不飽和結合をそのまま有する脱炭酸生成物が得られる。

(3) 脱炭酸の操作が容易である。たとえば炭酸のカルボン酸類(たとえばフェノキシ酢酸)の場合は室温で脱炭酸を行うことができる。

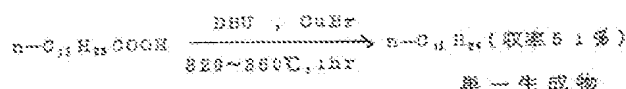
本発明の方法で得られた脱炭酸生成物は従来の炭化水素(脂肪族または芳香族炭化水素など)などと同様の分野で使用できる。たとえば燃料、石油代替品、パラフィンロウ代替品、合成化学原料、有機合成中間体、溶剤などの用途があげられる。

またカルボン酸類の脱炭酸反応により二酸化炭素を発生することを利用して発泡剤としての用途もある。

発泡剤の用途としてはゴム系材(天然または合成ゴム)またはプラスチック材料(ポリウレタン、ポリオチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢ビコポリマー、アクリロニトリル-メタレンコポリマー、ABS樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂など)の発泡体を製造するさいの発泡剤があげられる。発泡剤として使用する場合カルボン酸の脱炭酸反応で二酸化炭素と他の気体を発生するカルボン酸たとえば

36

は51多であつた。



また飽和脂肪酸 $C_nH_{2n+1}COOH$ の n を表-1のようにならべて、DBUおよび臭化第一銅を用いて320~340℃で0.5時間脱炭酸させ、表-1に示すような収率で相当するパラフィンを得た。

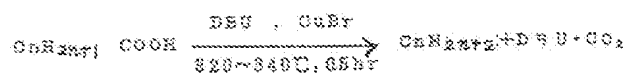


表-1 (1)

n	11	13	15	17	19	21
収率%	25	50	42	82	30	41

また上記方法において反応容器上部に多段蒸留装置を付着した反応容器を使用し電気炉で340~360℃に加熱した場合は収率がさらに向上した。

表-2 (2)

n	11	13	15	17	19	21
収率%	60	77	80	78	85	80

37

アクリル酸のように二酸化炭素およびエチレンを発生するもの、コハク酸のように2モルの二酸化炭素およびエタンを発生するものはいずれの気体も発泡剤として働くので有利である。これらの発泡体は断熱材、防音材、包装材、電気絶縁材、浮力材、芯材、自動車や車両の内装品、農物、合成木材、合成紙、家具、床材、壁材などに有用である。また本発明における反応はケミカルエンボスのような発泡を伴う印刷などに有用である。

以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

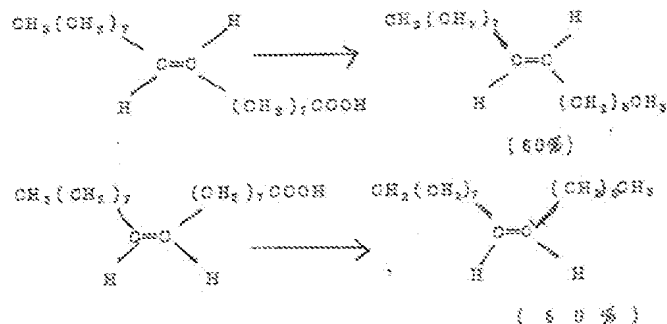
実施例1

飽和脂肪酸 $n-C_{11}H_{23}COOH$ (10ミリセル)、1,8-シアザピンクロ〔544〕ウンデセン-7〔DBU (サンアポイント株式会社製品)〕 (26ミリセル) および臭化第一銅 (10ミリセル) を空気冷却管、ガス導入管、ガス排出管および温度計を付着した反応容器に仕込み、不活性ガスの存在下320~360℃で1時間脱炭酸反応させた。得られた相当するパラフィンの収率

38

実施例2

オレイン酸またはエライジン酸 (10ミリセル) DBU (20ミリセル) および臭化第一銅 (10ミリセル) を用いて320~350℃で0.5時間反応させ、シスまたはトランスのヘプタデセンを得た。収率はそれぞれ50多、60多であつた。

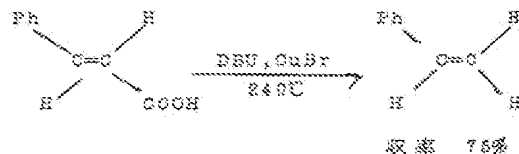


実施例3

メタクリル酸 (20ミリセル) およびDBU (40ミリセル) および臭化第一銅 (5ミリセル) を用いて240℃で0.5時間脱炭酸反応させ、プロピレンを得た。収率は88多であつた〔二臭化プロピレン (b.p. 13.6℃) で確認〕。

実施例 4

けい皮酸 (1.0ミリモル)、DBU (2.0ミリモル) および臭化銅 (2ミリモル) を用いて 240℃ で 0.5 時間脱炭酸反応させメチレンを収率 75% で得た。



実施例 5

安息香酸またはγ-置換安息香酸 (1.0ミリモル) DBU (2.0ミリモル) および臭化第一銅 (3ミリモル) を用いて脱炭酸反応を行つたところ、表-2 に示すような収率で相当する芳香族炭化水素を得た。

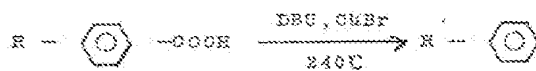


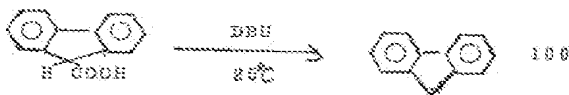
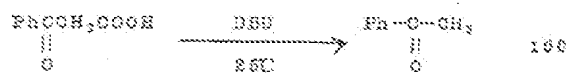
表-2

R	H	CH ₃	CH ₃ O	Cl	NO ₂
収率%	50	70	60	75	10

98

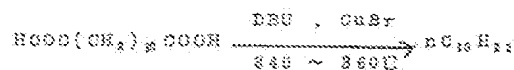
酸) (1.0ミリモル) および DBU (2.0ミリモル) を用いて 25℃ で 0.5 時間反応させ、100% の収率でフルオレンを得た。

収率%



実施例 6

1,10-ノドデカンジカルボン酸 (5ミリモル) および DBU (2.0ミリモル) と臭化第一銅 (10ミリモル) をアルゴン雰囲気下 340~360℃ で 0.5 時間反応させ、45% の収率でノドデカンを得た。

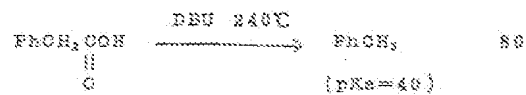
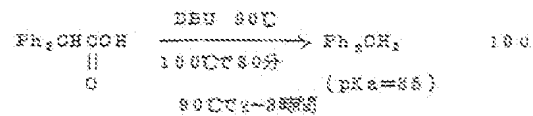
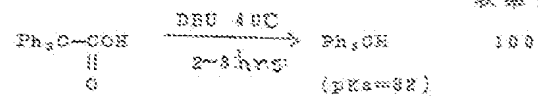


特許出願人 サンアボット株式会社

実施例 6

モノ、ジまたはトリフェニル酢酸 (1.0ミリモル) および DBU (1.5ミリモル) を下記の温度および時間で反応させ下記収率で相当する炭化水素 (トルエン、ジフェニルメタンまたはトリフェニルメタン) を得た。

収率%



実施例 7

ベンゾイル酢酸 (1.0ミリモル) および DBU (2.0ミリモル) を用いて 25℃ で 0.5 時間反応させ、100% の収率でフェニルメチルケトンを得た。

ジフェニルメチルケトン (フルオレン-9-カルボン

99